

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

JS - 79 - PCT  
Rec'd PCT/PTO 27 SEP 2004

reference (8)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05330991 A

(43) Date of publication of application: 14.12.93

(51) Int. Cl

C30B 29/22  
C30B 19/02  
C30B 19/12  
G02B 1/02  
H01F 41/28

(21) Application number: 04140458

(22) Date of filing: 01.06.92

(71) Applicant: NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(72) Inventor: KATO YUJIRO  
SUGIMOTO NAOTO  
SHIBUKAWA ATSUSHI

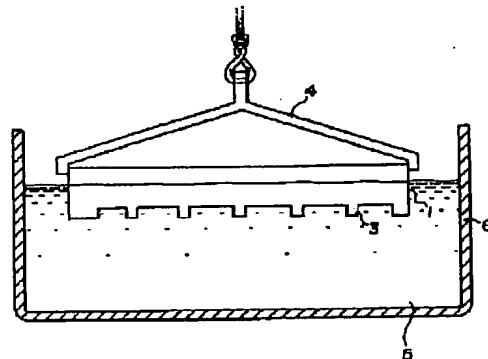
(54) PRODUCTION OF GARNET CRYSTAL FILM

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a production method of a garnet crystal film so designed that a crystal surface having an azimuth different from the substrate crystal azimuth is developed, in advance, on a substrate and a garnet crystal is grown on the surface, thereby easily growing an aimed uniform garnet crystal film having an azimuth different from the crystal azimuth for the substrate.

CONSTITUTION: Plural straight-line ridges 3 are formed in the (110) direction at specified intervals on a gadolinium-gallium garnet substrate 1 planished e.g. in (110) azimuth. Each side of these ridges 3 is made up of (001), (112), (111) planes, etc. A melt 5 prepared by dissolving in a flux an yttrium-iron garnet controlled so as to coincide with the substrate 1 in terms of lattice constant is brought into contact with the ridge-processed surface of the substrate 1 to form an yttrium-iron garnet film 7 on the processed surface by liquid phase epitaxial growth technique, thereby growing the objective uniform yttrium-iron garnet film 7.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-330991

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 30 B 29/22  
19/02  
19/12  
G 02 B 1/02  
H 01 F 41/28

識別記号 庁内整理番号

C 7821-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-140458

(22)出願日 平成4年(1992)6月1日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 加藤 雄二郎

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 杉本 直登

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 渋川 篤

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

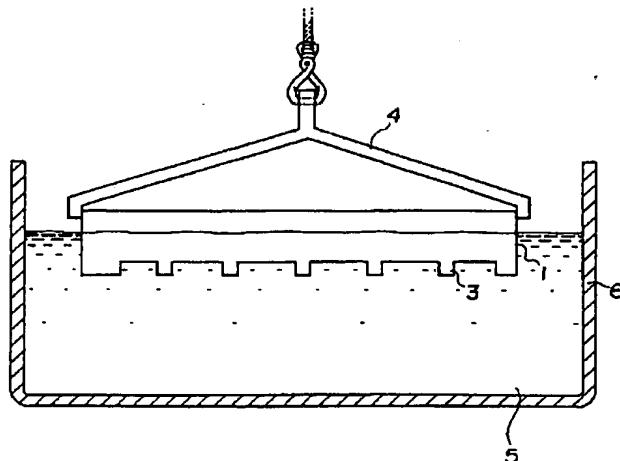
(74)代理人 弁理士 谷 義一 (外1名)

(54)【発明の名称】 ガーネット結晶膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 液相エピタキシャル成長法を用いて、(111)方位以外のガーネット結晶基板を用いて、この基板上に、液相エピタキシャル成長法により、均質なガーネット結晶膜を成長することができるガーネット結晶膜成長方法を提供する。

【構成】 (111)以外の方位のガーネット結晶基板上に予め各種結晶面が出現するように加工を施し、この基板面上に結晶膜を成長させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $R_x B_y O_z$  で示されるガーネット結晶（式中、Rはイットリウム、ランタン、ビスマスおよび3価の価数を有する希土類元素、Bは鉄、ガリウム、アルミニウムのいずれかである）、または該ガーネットの酸素以外の構成元素の一部を等価な価数を有する一種以上の元素で置き換えた置換型ガーネット結晶を、ガーネット結晶基板上に成長させるガーネット結晶膜の製造方法において、

前記ガーネット結晶基板表面に、該基板の結晶方位以外の方位を有する結晶面を出現させ、この表面に前記ガーネット結晶または置換型ガーネット結晶を成長させることを特徴とするガーネット結晶膜の製造方法。

【請求項2】 側面が前記基板の結晶方位以外の方位を有する結晶面となるリッジを前記基板面に形成することにより、前記基板上に該基板の結晶方位以外の方位を有する結晶面を出現させることを特徴とする請求項1に記載のガーネット結晶膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光学アイソレータや光增幅素子等の光学デバイスに用いられるガーネット結晶膜の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、光学デバイスに用いるガーネット結晶膜の成長は、原料を  $PbO$  および  $B_2O_3$  の混合液からなるフラックス（融剤）中に溶かし込み、この液面に (111) 方位の結晶基板を接触させ、基板上に均質な結晶を析出させる、という液相エピタキシャル成長法（LPE）により、行われている。この場合、(111) 基板を用いる理由は、磁気バルブ材料としての磁性ガーネット結晶の磁化容易軸と成長方向とを一致させる必要性にあり、この成長方法は、技術完成度が高いことだけでなく、結晶成長そのものが均質であることから、一般的に使用されている。

【0003】 これに対して、例えば、(100) や (110) 方位の基板を使用すると、次のような問題点が生じるために、これまで (111) 方位以外の結晶基板は、結晶成長には一般的にあまり用いられていない。

【0004】 従来技術においては、基板結晶の表面をできるだけ平滑に加工して、結晶成長を行ってきた。 (100) 方位の基板上にガーネット結晶膜を液相エピタキシャル成長させると、この (100) 方位に関しては、基板を液面から引き上げる時にフラックスの付着力が強く、そのため、条件の異なる結晶成長が引き続きおこり、結果的に膜厚および組成が異なる領域が生ずる。これは、メルトドロップとよばれる現象で、この部分の面積は 1 平方センチ以上にも及ぶことがあり、実用上大きな障害となる。

【0005】 また、図 1 に示すように、(110) 方位

の平滑な結晶基板 1 の表面上にガーネット結晶膜を成長させようとすると、結晶成長が直径 2~5 ミリの領域に突起状に盛り上がった部分 2 が点在する形で生じる、ヒロックと呼ばれる異常成長が発生する。そのため、(110) 方位の結晶基板では、均質な結晶を成長させることができない。これは、結晶方位 (110) に対する膜厚方向および横方向の成長メカニズムが、(111) 方位に比べてエネルギー的に不安定となることによるものである。

【0006】 また、(110) 方位からわずかにずれた方位の基板であれば、結晶成長は一応可能であるが、例えば、磁性ガーネットの場合には、磁化容易軸がやや傾くこととなり、複屈折の原因となってしまう。この場合、さらに、結晶膜の加工を考えると、対称性が悪くなり、その結果、加工形状も対称性が悪くなる。

【0007】 (100) あるいは (110) 方位は、ガーネット結晶が正方晶であることから、極めて対称性がよく、デバイスへの加工を考えると、結晶成長が可能であれば、非常に有利であるにもかかわらず、上記のような結晶成長上の問題があり、これまで液相エピタキシャル成長法による結晶成長には殆ど用いられることはなかった。また、その他の基板方位に関しても、例えば (211)、(321)、(210)、等の方位には結晶成長は困難であった。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 従来のガーネット結晶膜成長方法では、液相エピタキシャル成長法を用いる限り、(111) 方位以外の結晶基板を用いて均質な結晶膜を成長することは困難であった。本発明の目的は、この問題点を解決すべく、結晶成長の前工程として、予め基板上に基板結晶方位以外の方位を有する結晶面が出現するように基板を加工することにより、(111) 方位でない基板結晶においても、均質な結晶膜を成長させうる手法を提供することにある。

【0009】 このような目的を達成するために、本発明では、液相エピタキシャル成長法による結晶成長が困難な結晶方位基板においても、比較的微小な面積には均質で良質な結晶が成長する、という事実、あるいは、(100) 方位結晶基板であっても、凹凸をつけて (100) 方位以外の結晶面を露出しておけば、この (100) 以外の結晶面の作用によりフラックスがはじかれるため、メルトドロップができない、という事実に鑑み、(111) 以外の方位の結晶基板上に予め各種結晶面が出現するように加工を施す。このような基板表面においては、メルトドロップが生じないだけでなく、いわゆるヒロック成長も防止でき、均質なガーネット結晶膜を提供できる。

【0010】 基板結晶の方位については、(111) 以外の方位およびそれからやや傾いた方位に関しても全く問題なく本発明の領域に含まれる。また基板結晶の加

工方法および加工形状については、実施例に示した方法に限定されない。

【0011】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例について説明する。

【0012】(実施例1) 図2ないし図4は、本発明によるガーネット結晶製造方法の一例を示すものである。

【0013】まず、図2に示すように、(110)方位で鏡面仕上げした、直径2インチ、厚さ約400μmのガドリニウムガリウムガーネット(GGG)基板1上に、幅20μm、高さ2μmの複数の直線状リッジ3を、隣接間の中心から中心までの距離が100μmとなるように、

【0014】

【外1】

(110)方向

【0015】に形成した。これらのリッジ3の側面は、(001)、(112)、(111)面等で構成されている。このようなリッジ3を具体的に形成する方法は、例えば、リッジを形成するためのフォトレジストマスクを基板1上に形成した後、熱焼成でエッチングを行うことにより、容易に実施することができる。

【0016】次に、図3に示すように、上記リッジ加工を施したガドリニウムガリウムガーネット(GGG)基板1と格子定数が一致するように制御されたイットリウム鉄ガーネットをPbOおよびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をフランクスとして融解し、イットリウム鉄ガーネット融液5を作製し、坩堝6中に満たした。基板ホルダ4を用いて、前記

各ガーネット結晶膜のスラブ導波路としての損失

イットリウムを置換する元素	導波損失(dB/cm)
ピスマス	<0.3
ランタン	<0.3
ガドリニウム	<0.2
ルテチウム	<0.2

【0022】表1からわかるように、本発明によるガーネット結晶膜の製造方法により、(111)方位以外の基板結晶においても十分低損失の各種ガーネット結晶膜を形成できた。

【0023】また、希土類の中でセリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットリウムが適宜混合された原料を用いて作製したガーネット結晶膜についても、0.3dB/cm以下の低損失を得た。なお、鉄の一部を置換していないガーネット結晶膜についても損失が0.4dB/cm以下であろうことは容易に類推できる。

【0024】(110)方位基板は、液相エピタキシャル成長法を用いたガーネット結晶成長において最も結晶成長が困難とされており(W. VANERK: Jou

融液5に上記基板1のリッジ加工面を接触させ、液相エピタキシャル成長法により、図4に示すように、上記加工面上にイットリウム鉄ガーネット膜7を約5μmの厚さに形成した。前記坩堝6は白金製であり、成長温度は約900°Cであった。成長した前記イットリウム鉄ガーネット膜7は均質な結晶膜であった。

【0017】以上のことから、本発明によれば、従来、結晶成長が困難であった基板方位において、ガーネット結晶膜が成長できることが確認できた。

【0018】(実施例2) 実施例1で示したガーネット結晶の製造方法を用いて、イットリウム鉄ガーネットのイットリウムの一部をピスマスあるいは希土類元素に、鉄の一部あるいは全部をガリウムあるいはアルミに置換したガーネット結晶膜を、液相エピタキシャル成長法により、(110)方位のガドリニウムガリウムガーネット結晶基板1上に約5μmの膜厚に成長させた。

【0019】この際、基板の加工は、実施例1と同様のパターンであるが、直線状リッジの方向は(001)方向に選択した。結晶成長は、実施例1と同様に、パターンを形成しておいた部分では均質な成長膜であった。

【0020】これらの均質な成長膜について、1.3~1.5μmの赤外光に対するスラブ導波路としての損失を評価したところ、表1のような結果が得られ、本発明方法による結晶膜が十分高品質であることが確認できた。

【0021】

【表1】

rnal of Crystal Growth 48

P621(1980)に詳述)、(110)基板において結晶成長が可能であれば、他の方位の基板においては当然に可能であることが類推できる。

【0025】(実施例3) 直径2インチで厚さ約400μmの平滑な表面を有する(100)方位のガドリニウムガリウムガーネット(GGG)基板結晶およびイットリウムアルミニウムガーネット(YAG)基板結晶を用いて、実施例1と同様のリッジ加工を基板に施し、その後、ガドリニウムガリウムガーネット(GGG)基板上には、イットリウムガリウムガーネット(YGG)結晶を、イットリウムアルミニウムガーネット(YAG)基板上には、イットリウムの一部をネオジムに置換したイットリウムアルミニウムガーネット(YAG)結晶膜を、PbOとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とからなるフランクスを用いた液

相エピタキシャル成長法により、約  $5 \mu\text{m}$  の厚さに成長させた。

【0026】この際、ガドリニウムガリウムガーネット (GGG) 基板では、直線パターンの方向は、(001) 方向となるようにし、また、イットリウムアルミニウムガーネット (YAG) 基板では、(110) 方向となるようにした。

【0027】直線状リッジの側面には、ガドリニウムガリウムガーネット (GGG) 基板では (010)、(120)、(110) 等の結晶面が現われ、イットリウムアルミニウムガーネット (YAG) 基板では

【0028】

【外2】

(101)、(111)、(211)

【0029】等の結晶面が現われた。

【0030】融液面から基板結晶を引き上げたところ、ガドリニウムガリウムガーネット (GGG) 基板、イットリウムアルミニウムガーネット (YAG) 基板とともに、フラックスはよく振り切れており、メルトドロップは見られなかった。

【0031】前記方法により成長させた結晶膜は、均質でスラブ導波路としての損失も  $0.1 \text{ dB/cm}$  以下の良好な特性を示した。

【0032】なお、前記構成では、基板表面に形成したリッジの形状を断面矩形としたが、この形状に限定されるものではなく、断面三角形、断面台形等、他の形状も考えられる。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

通常は液相エピタキシャル成長法を適用しがたい結晶方位を有するガーネット結晶基板へのガーネット結晶膜の成長において、液相エピタキシャル成長を行う前工程として、予め所望の基板上に基板方位以外の結晶面が出現するように加工を施しておけば、結晶成長が容易になり、産業上の利点が大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の製造方法によるガーネット結晶成長膜の一例を示す基板の側断面図である。

【図2】本発明によるガーネット結晶成長制御方法の一例を説明するもので、ガドリニウムガリウムガーネット基板の側断面図である。

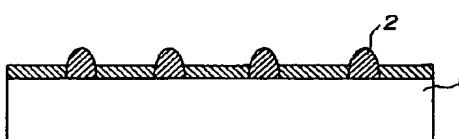
【図3】本発明によるガーネット結晶成長制御方法の一例を説明するもので、ガドリニウムガリウムガーネット基板を坩堝内の融解液に接触させている側断面図である。

【図4】本発明によるガーネット結晶成長制御方法の一例を説明するもので、表面上に均質なガーネット膜を成長させたガドリニウムガリウムガーネット基板の側断面図である。

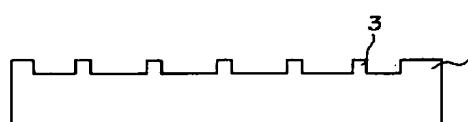
【符号の説明】

- 1 基板 (例えば、ガドリニウムガリウムガーネット)
- 2 ヒロック
- 3 リッジ
- 4 基板ホルダ
- 5 原料を溶かし込んだ  $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$  の融液
- 6 白金坩堝
- 7 基板上に成長した結晶膜 (イットリウム鉄ガーネット膜)

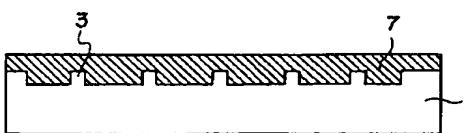
【図1】



【図2】



【図4】



【図 3】

